

<報文>SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系ガラスによるアルミナの接合

著者	安 秉局, 岡本 幸裕, 渡辺 俊六, 白石 裕
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	47
号	1/2
ページ	86-94
発行年	1991-12-27
URL	http://hdl.handle.net/10097/33089

SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系ガラスによるアルミナの接合

安 秉 局* 岡本 幸裕** 渡辺 俊六*** 白石 裕***

Joining of Alumina Soldered by SiO₂-CaO-Al₂O₃ Glasses.

By Byung-Guk AHN, Yukihiro OKAMOTO, Shunroku WATANABE and Yutaka SHIRAISHI.

Sintered alumina ceramics were joined without applying pressure by 3 kinds of SiO₂-CaO-Al₂O₃ glass solders having a similar expansivity as alumina. Wetting of glass/Al₂O₃ was examined by sessile drop method. The observation of interface and bending strength related to Al₂O₃/glass/Al₂O₃ systems were investigated by means of SEM/EDX and 4-point bending test. The results are summarized as follows :

- (1) Wetting of glass solders on alumina substrate was good at temperatures higher than 1450°C.
 - (2) When the joining temperature was high, diffusion and/or reactions between solder and alumina took place at the interface. These diffusion and reactions occurring at the interface greatly affected the bending strength of the joined body.
 - (3) Highest strength corresponding to 80% that of alumina was obtained by the solder of 35SiO₂-35CaO-30Al₂O₃ (mass %) glass.
- (Received July 2, 1991)

Keywords: joining, alumina, glass solder, wetting, interface, diffusion, reaction, bending strength.

1. 緒 言

アルミナは電氣的, 機械的, 化学的特性が優れていることから, 機械部品材料として広範囲にわたって使用されている. 例えば, エレクトロニクス絶縁体としては IC の基板などに, エンジンセラミックスとしては切削工具や軸受などに, また, 化学的安定性を生かしたものとしては使用済核燃料の廃棄処理容器などに実用化されている.

このような優れた特性を持つセラミックスを利用して, その機能をより多くの分野において発揮させるためには, セラミックス自体の成形及び加工上の制約を克服する必要がある, 比較的単純な形状の部材から複雑な形状の製品に組み立ててゆく接合技術の確立が必須である.

セラミックス同士の接合は, いままで固相加圧法¹⁾, 活性金属法²⁾, ガラス溶ダー法³⁾などがとられている. この中で, 圧力を加えずに複雑な形状にも応用でき, 選択する組成の範囲が広く融点, 熱膨張係数, 粘度など接合特性の制御が図りやすい方法がガラス溶ダー法である.

酸化物溶ダーによるアルミナの接合に関する研究は多く行われているが, その多くはアルミナと金属との接合^{4,5,6)}であり, ガラス溶ダーによるアルミナ同士の接合の研究はほとんどない. さらに, 接合界面組織と接合強度との関係を系統的に考察したものは全く行われていない状況である.

そこで, 本研究は耐火物の主要構成鉱物を含む SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系が比較的低い共晶点を持ち, 熱膨張係数もアルミナと類似している組成があること⁷⁾に注目し, SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系が

選鉱製錬研究所報告 第1870号 日本金属学会第107回秋期講演大会(1990年9月, 仙台)にて発表

* 東北大学大学院工学研究科

* * 東北大学大学院工学研究科(現 機械保険連盟)

* * * 東北大学選鉱製錬研究所

ラスを用いてアルミナの無加圧接合を試みた。このとき、接合界面における成分元素の拡散・反応がどういう経過に従って生じるかを状態図を参考にしながら解析した。そして界面での拡散及び反応状況と接合強度との関連を明らかにすることを目的にした。

2. 実験方法

(1) 試料及び接合剤

本研究で用いたセラミックスはアルミナの純度が99.5%の常圧焼結品（日本セラテック製品番A-9951）である。このアルミナのアルキメデス法によるかさ密度は3.9 g/cm³であり、4点曲げによる室温での平均強度は305 MPaの値が得られた。ソルダーガラスはSiO₂-CaO-Al₂O₃系状態図⁸⁾においてガラスの融点が約1350~1450℃の間、また、熱膨張係数がアルミナと類似している組成3点を選んだ。Table. 1にそれらの組成を示す。

ソルダーガラスの原料として二酸化けい素(SiO₂)、炭酸カルシウム(CaCO₃)及び酸化アルミニウム(Al₂O₃)（いずれも和光純薬特級試薬）を使用した。原料粉末を秤量し、十分に混合し、これを白金るつぽにいて、SiC抵抗炉を使用して温度1500~1600℃で約2時間、空気中にて加熱溶融した。その後、その融体を取り出し、直径10mm、高さ40mmの銅製鋳型に鋳込み、空気中で冷却した。一方、ソルダーの熱膨張特性を評価するために、高橋の熱膨張係数因子⁹⁾を利用してソルダーの熱膨張係数を計算し、実際の測定値と比較した。

Table 1 Chemical composition of glass solders.

Glass	Composition mass%		
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
Woll	50	40	10
Gehl	35	35	30
Ca-al	10	50	40

(2) 濡れ性

濡れの測定に際して表面のラフネスが重要であることからセラミックスは測定表面を鏡面研磨したものをを用いた。ガラス試料についてはセラミックスに接触する面を#1500まで磨いた。測定は赤外線加熱炉を用い、静滴法で行った。洗浄したセラミックスの鏡面上にガラス円柱（直径3mm、高さ2mm、約0.04g）をのせ、設定温度まで赤外線炉を用いて100℃/min.で昇温した。所定の条件における試料の形状をカメラにおさめる方法を取った。接触角の測定は撮影したフィルムを20倍に拡大した像から求めた。

(3) 接合

用いたアルミナの寸法は接合面が11.5mm×7mm、高さが20mmである。接合は鏡面研磨した接合面を用意し、あらかじめアセトンで洗浄・脱脂したアルミナの接合面の上に100~200 meshのソルダー粉末をのせ、アルコールを加えてペースト状に塗布し、大気中で乾燥させた後、他のアルミナをのせ、黒鉛製の試料ガイドにセットしてアルゴン雰囲気、1350~1600℃の温度で10分間、無加圧条件で炉中で高周波誘導加熱した。また、保持時間の影響を調べるため1500℃には10~60分までの保持を行った。所定の温度で所定時間保持した後は、炉の電源を切って炉冷した。

(4) 接合体の評価

接合体の常温強度は万能試験機を用い、4点曲げ法で測定した。曲げ強度の接合片は接合後の接合体の寸法11.5×7×40mmから3×3×40mmになるようにダイヤモンドカッターで切り出し、引張応力の加わる面を1μmのダイヤモンドペーストまで研磨した。測定は上スパン12mm、下スパン28mmの治具を用いて接合部が治具の中心になるようにセットし、クロスヘッド速度0.2mm/min.の条件で行った。なお、接合体の強度は同一条件によって作製された試験片3本の測定の

平均値とした．接合体界面の組織の観察，組成の分析及び元素の分布は走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を備えた分析型電子顕微鏡を用いて行った．

3. 実験結果及び考察

(1) 熱膨張特性

接合の際，母材の熱膨張係数と溶ダーのそれに大きな差があると，接合後冷却過程で接合界面で残留応力が発生し，場合によっては破壊も起こる．したがって，溶ダーの熱膨張係数と母材のそれとを一致させることが重要であり，所要の熱膨張をもつ溶ダーの組成をあらかじめ決定する必要がある．

Fig. 1 に接合用母材として用いたアルミナと溶ダーガラス各試料の熱膨張測定の結果を示す．アルミナ及びガラスの熱膨張率は800℃まではほぼ直線的に増加した．Gehlenite を結晶相とするガラス（以下 Gehl ガラス）の熱膨張率はアルミナのそれとほぼ近似しているが，Wollastonite を結晶相とするガラス（以下 Woll ガラス）と Calcium Aluminate を結晶相とするガラス（以下 Ca-al ガラス）の場合にはアルミナよりやや大きい値を示していることが確認された．Table 2 には高橋のガラス膨張係数因子を用いて計算した結果と測定によって得た各試料の

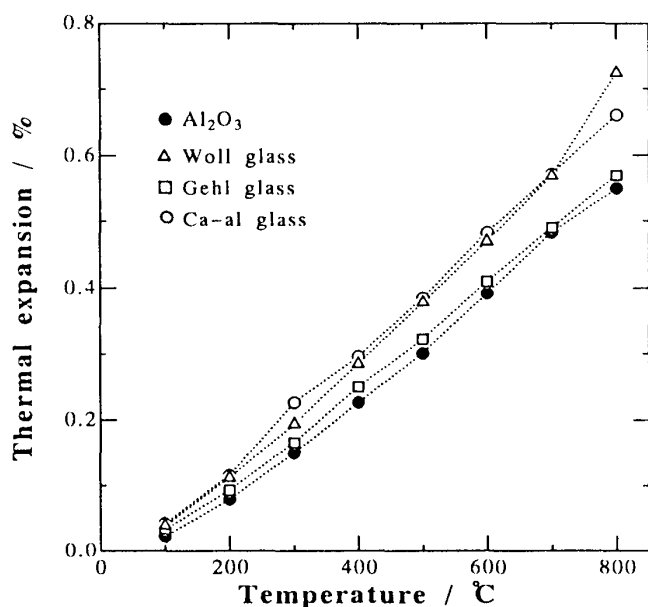


Fig. 1 Linear thermal expansion of Al_2O_3 and glass solders.

Table 2 Coefficient of thermal expansion of glasses and alumina.

Specimens	$\alpha \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$		
	50~400	50~800	0~400 *
Al_2O_3	65.4	70.5	
Woll	77.3	83.2	79.7
Gehl	66.3	71.4	62.5
Ca-al	79.2	86.1	83.9

*: Coefficient of thermal expansion calculated from Takahashi factor.

平均熱膨張係数を示す．高橋のガラス膨張係数因子を用いて計算した熱膨張係数は実際の測定値との一致性が良く，5%以内に収まる値を示した．

一方，接合温度が1350~1400℃のときには溶ダーは接合層で結晶化されるため，溶ダーを結晶化させ，熱膨張特性を調べた．800℃までの平均熱膨張係数はWollガラスを結晶化した試料は $99.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ で結晶化されなかったものよりかなり大きくなっている．しかし，GehlガラスとCa-alガラスを結晶化した試料は結晶化されなかったものよりやや減少した $69.3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ， $78.2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であった．この結果から Gehl ガラスと Ca-al ガラスの結晶化は熱膨張の点からみて溶ダーとして望ましいことになる．

(2) 濡 れ

一般に，固相-液相系接合においては，母材と溶ダーの間に拡散や化学反応を起こさせて，異相界面における整合性を良好とすることが大切である．この拡散，反応の原因となる化学的相互作用は異相間の分子が十分に接近した状態において生じる．すなわ

ち、固相-固相系接合においては加圧によって界面をできるだけ密着させる必要があることに対し、固相-液相系の接合では液相の固相に対する濡れが重要になる。

Fig. 2 には溶ダーガラスのアルミナに対する見掛け接触角の温度による変化を示す。ここでの接触角の値は試料が測定温度に達した1分後の測定値をとっている。Woll ガラスと Gehl ガラスは1450℃を境にして急激に基板上を濡らしていく様子が見える。Ca-al ガラスは1350℃を越えた辺りから濡れがよく進行している。

一般に、接合に適した濡れの条件としては、見掛け接触角が90°以下が望ましいといわれている。このようなことから Woll ガラスと Gehl ガラスを用いた場合には1450℃以上、Ca-al ガラスの方は1350℃以上の温度が溶ダーとして望ましい接合条件である。

(3) 接合界面の観察

接合する際、溶ダーガラスとセラミックスの間に、どのような過程をたどって拡散及び反応が進行するかを知ることは、接合機構を把握するために、もっとも重要なことである。ここでは、接合層に析出される結晶析出の過程及び接合温度の変化によって接合界面で生じた拡散と反応をSEMによる界面組織の観察及びEDXによる分析結果を記述し、考察を加える。

Woll ガラスを用いた場合は Gehl ガラスのときと析出した結晶は違うが、接合温度による界面組織の変化はほぼ類似な挙動をするため、ここでは接合界面の観察を省略した。

3. 1 接合層における結晶析出

Fig. 3 に接合温度1350℃、接合時間10分で接合した接合層での結晶析出状態をSEM写真で示した。Gehl ガラスを用いた場合には、暗色の結晶が主に観察されるが、これらの結晶をEDXで分析してみると、gehlenite (2CaO・

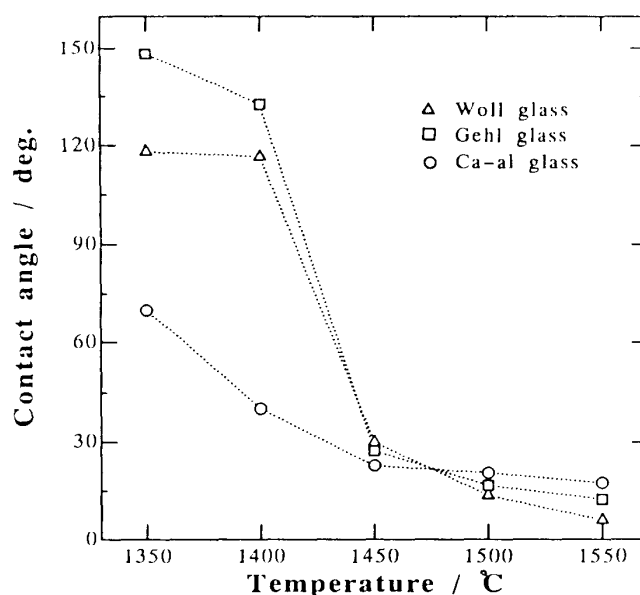


Fig. 2 Wetting of glass solders on Al₂O₃ substrate as a function of temperature.

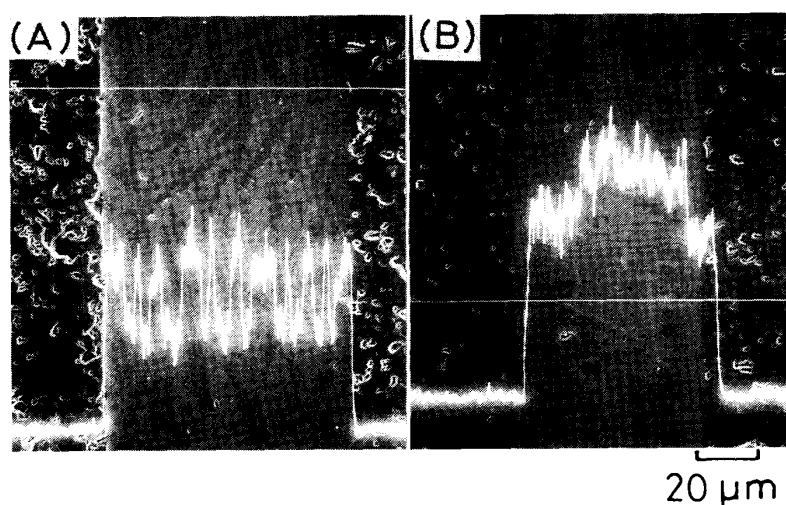


Fig. 3 SEM micrographs and microanalysis of Ca distribution at joint region (joining temperature : 1350℃, joining time : 10 min., (A) Gehl glass, (B) Ca-al glass).

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) と僅かな量の anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) の組成であることが分かった. これは Gehl ガラスの出発組成は gehlenite 初晶域にあるから, gehlenite がはじめに析出する. gehlenite が析出するにしたがってガラスの組成は anorthite の初晶域に向かって徐々に変化していき, これらの二つの結晶の共晶線上にきたところで anorthite を晶出したと推定される. 接合時の冷却過程が極めて遅く平衡状態に近いとするならば, Gehl ガラスの組成は以上の二つの結晶に pseudowollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 結晶を加えた三つの結晶の共晶点に達して, pseudowollastonite も析出することが予想される. しかし, 実際には, 接合後の冷却速度が速い ($70 \sim 100^\circ\text{C} / \text{min.}$) ので, gehlenite と僅かな量の anorthite は析出したが, pseudowollastonite はほとんど析出しなかった.

Ca-al ガラスの場合の結晶析出挙動も Gehl ガラスと同様に, 出発ガラス組成が $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の初晶域であることから主結晶は $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ であり, 僅かな量の gehlenite の組成比と一致する相が認められた.

接合温度が 1450°C 以上になると, ソルダの融点以上の温度であるため, 接合層には結晶は析出されなかった.

3. 2 接合温度による接合界面組織の変化

接合するとき, 界面での元素の拡散と反応層の生成は, 温度による影響が非常に大きい. ここでは, 接合界面での元素の拡散および反応が接合温度によってどのように変化するかを述べる.

Fig. 4 に Ca の分析線を加えた Gehl ガラスによる接合界面の SEM 写真を示す. 接合温度が

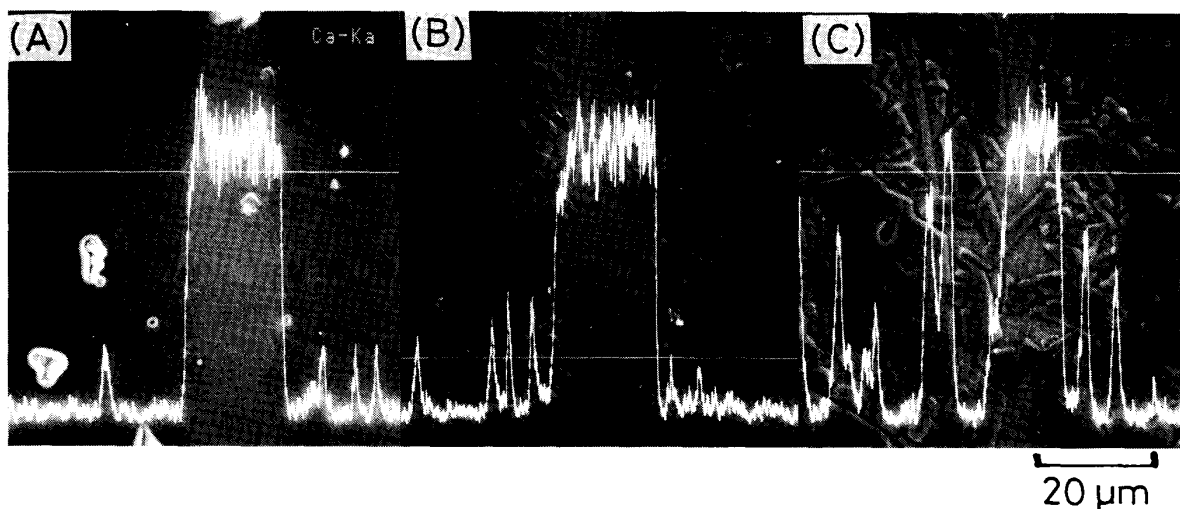


Fig. 4 SEM micrographs and microanalysis of Ca distribution at joint region
(solder : Gehl glass, joining time : 10 min., (A): 1500°C , (B): 1550°C , (C): 1600°C).

1450°C までは接合界面での拡散及び反応はほとんど生じなかったが, 1500°C を越えた温度ではガラス成分が母材の粒界にそって拡散していることが観察される. 接合温度が上がると, 拡散と共に, アルミナの粒界がソルダーに溶けていく. さらに温度が高くなって 1600°C になると, ソルダーの拡散及びアルミナへの侵食はもっと激しくなり, 元のソルダー層がほとんどなくなった.

Fig. 5 に Ca の線分析を加えた Ca-al ガラスによる接合界面の SEM 写真を示す. 1500°C を越えた接合温度では反応層が生じている. これらの反応層の厚みは 1500°C では約 $8\mu\text{m}$ であるが, さらに温度が上がって 1600°C になると, 反応層は約 $60\mu\text{m}$ になりもっと厚くなっている. また, 反応層の組成も接合温度によって変化していく. 1500°C のときには $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, 1550°C のとき

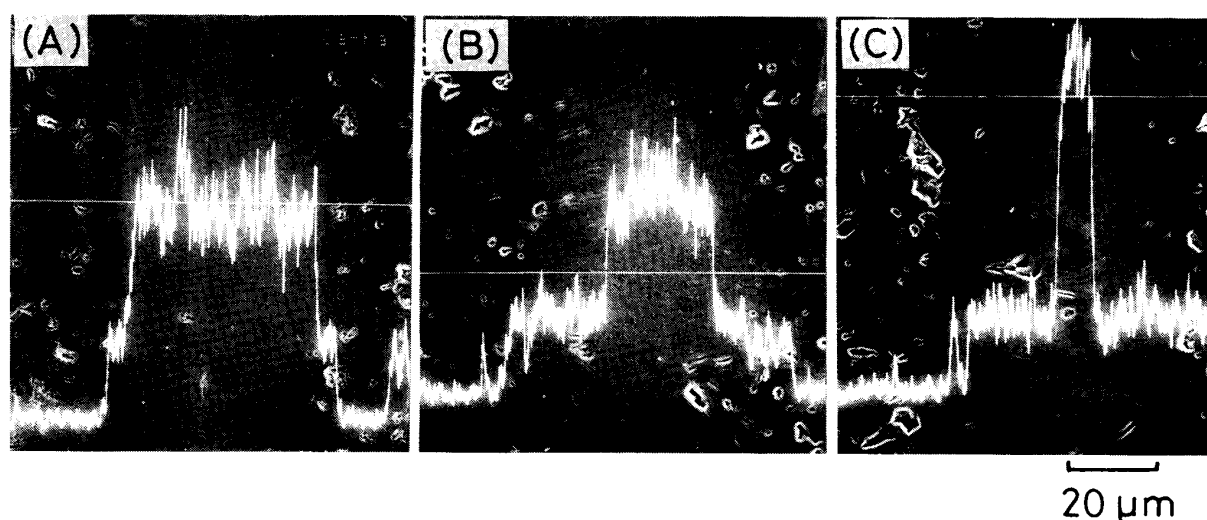


Fig. 5 SEM micrographs and microanalysis of Ca distribution at joint region
(solder : Ca-al glass, joining time : 10 min., (A): 1500°C, (B): 1550°C, (C): 1600°C).

には CaAl_2O_4 , 1600°C のときには $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ であることが EDX の分析結果から分かった。このような反応層の組成の変化は次のように説明できる。接合温度が1500°C のときには、Ca は接合界面から近い領域にまでしか拡散せず、界面での反応も限られたものである。この場合ガラス中に析出されやすかった $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が僅かに生成物として生じている。しかし、温度が上がり、元素が拡散しやすい状態になると、反応層の中の Ca の占める割合が小さい CaAl_2O_4 が生成物として生じる。さらに、温度が上がり Ca が遠くまで拡散していくと、Ca の供給源であるソルダーの量は限られていることから、拡散領域における Ca の平均濃度は減少していき、さらに Ca 組成比が小さい $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ が生じることになる。その結果、生成反応物は $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} \rightarrow \text{CaAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の順に変化したものと考えられる。

このように接合温度が1450°C のとき、各ソルダーの粘度¹⁰⁾ は18.9 Poise (Gehl ガラス) と7.7 Poise (Ca-al ガラス) と小さく、さらに接合温度が高くなるにつれて、ソルダーの粘度はもっと低くなる。このことはソルダー中の元素が拡散しやすい状態であり、熔融ガラスとアルミナとの間に拡散あるいは反応層が生じやすい状態になると考えられる。

3. 3 接合時間による接合界面組織の変化

Fig. 6 に Gehl , Ca-al ガラスによる接合界面の SEM 写真とそれに対応する Ca 線分析の結果を接合時間によって比較して示す。ここでも接合温度による変化と同様に、Gehl ガラスによる接合界面では接合時間が長くなると、ガラス成分のアルミナへの拡散はもっと活発になるが、Ca-al ガラスの場合には反応層が厚くなることがよくわかる。Gehl ガラスを用いた場合にも接合時間が長くなると、ソルダー成分の CaO とアルミナが反応し、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ が接合界面から成長していく様子が観察される。Ca-al ガラスによる接合界面反応相の EDX 分析結果より接合時間が30分、60分での反応相はそれぞれ CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 の組成比と一致した。

(4) 接合強度

本研究では、接合に用いるソルダー量の違いによって接合層の厚みが異なることを避けるために、ソルダー量を一定にした。その結果、接合層の厚みは、接合温度が高くなるにつれて、薄くなるが、光学顕微鏡で観察してみた結果、10~40μm の範囲であった。

本研究の接合方法で接合した試料はいずれも比較的良好な接合状態であり、接合体は切断・研削の加工過程で破断される試片はほとんどなかった。しかし、1600°C の高温で接合したものは用

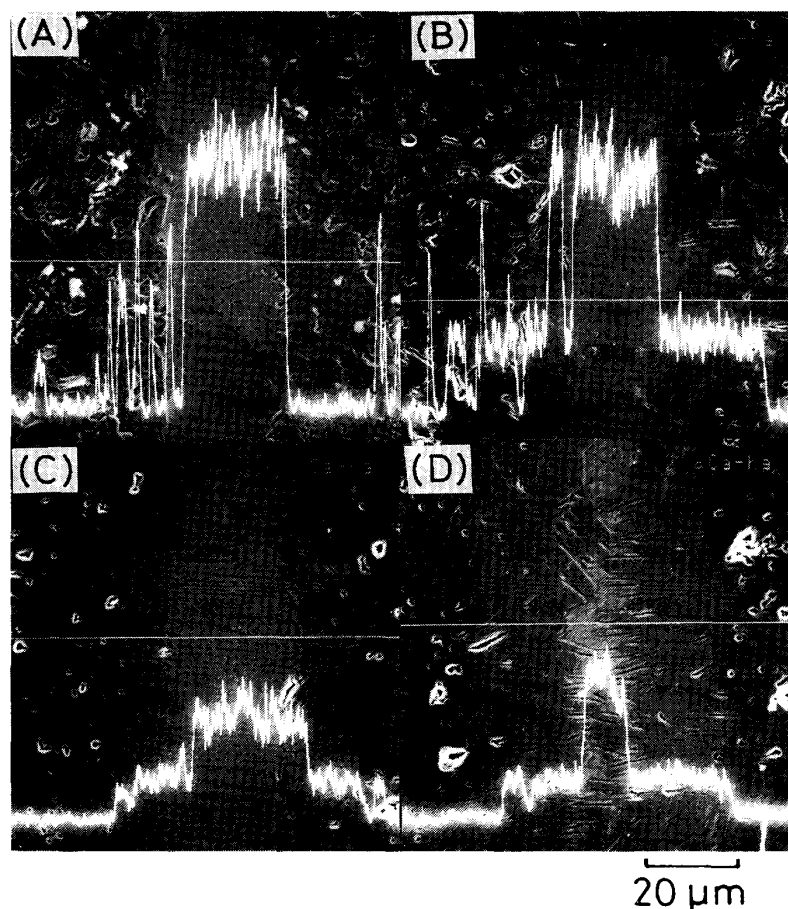


Fig. 6 SEM micrographs and microanalysis of Ca distribution at joint region

(joining temperature : 1500°C, solder and joining time : (A)Gehl glass, 30 min., (B)Gehl glass, 60 min., (C)Ca-al glass, 30 min., (D)Ca-al glass, 60 min).

Ca-al ガラスの方は1500°Cであった。これらの最適接合温度より温度が低く、あるいは高くなるほど接合強度は低下した。この現象は前述の接合界面の観察の結果を考え合わせると次のように説明される。

まず、接合温度が低いときには、接合層においてガラスは部分的に結晶化されてはいるが、ソルダーとアルミナとの界面はほとんど未反応な状態である。このため、接合強度は低くなる。さらに接合温度が上昇し、1450~1500°Cになると、ソルダー成分がアルミナへ拡散することにより、あるいは反応層が形成されることによって、界面における化学組成も連続的に変化する。したがって、接合体としては理想的な界面状態に近づくこととなり、その結果、接合強度は高くなる。さらに接合温度が上がると、ソルダーとアルミナの間の拡散及び反応がもっと活発になる。しかし、ソルダーガラスの粘度が急激に下がり、接合層は原形をとどめることができなくなる。そのため接合層が薄くなり、ポアが発生したり、接合界面に生じた反応層がさらに厚くなってしまい、接合強度が低下する。

接合強度試験後の試料の破断状態を見ると、多くの試料において破壊は界面近傍の母材で生じた。特に、接合温度が1500°C以上の Gehl ガラスを用いた接合試片については、破断はほとんど

いたソルダーの種類にかかわらず、ガラス成分の揮発などのため、接合面における接合不良の部分を生じ、接合強度のバラツキが大きくなった。

一般に、接合体の接合強度は種々の要因に影響されるが、その中でも接合温度と時間による効果、すなわち拡散及び反応の進行などの影響が大きい。したがって接合の最適条件を見出すためには、接合強度に対するこれらの因子の依存性を検討する必要がある。

4. 1 接合強度の接合温度依存性

Fig. 7 に平均接合強度の接合温度依存性を示した。なお、これらのバラツキは Woll ガラス及び Gehl ガラスは20~30 MPa であったが、Ca-al ガラスの方は先の両ガラスよりやや大きい40~50 MPa であった。これらの接合時間は10分間に統一している。これより接合強度の一番大きくなった接合温度は Woll ガラスを用いた場合、1450°Cで、Gehl ガラス及び

母材のアルミナ側から生じているため、ほとんどが接合層で破壊された Ca-al ガラスの場合と比べて強度のばらつきが比較的小さかったと考えられる。界面から離れた部分で破断が発生したことは、アルミナの界面付近で強度の低下が起こっているためと推定される。これを前述の接合層の観察結果などと考え併せると、溶剤成分のアルミナへの拡散、あるいは溶剤と母材間での種々な反応は、場合によっては界面近傍のアルミナ材質を強度的に弱いものになっているためと考えられる。

4. 2 接合時間と接合強度との関係

Fig. 8 に接合温度1500℃における接合強度の接合時間依存性を示す。これより Gehl, Ca-al ガラスを用いた場合には接合時間が30分において、また Woll ガラスを用いた場合には10分で接合強度が最高である。得られた最高強度は Gehl ガラスを用いて1500℃で接合したとき、平均240 MPaであった。これらはアルミナの平均曲げ強度が305 MPaであることから母材の80%程度の強度が得られた。このことは接合界面での拡散、あるいは反応層の厚みの程度が接合強度と密接な関係があり、ある程度以上の拡散及び反応が生じると、接合強度が減少していくと考えられる。したがって、接合時間にも接合温度と同様に強度に対して最適な条件が存在していることを意味している。

4. ま と め

アルミナと熱膨張係数が類似している3種類の SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系ガラス溶剤 (50 SiO₂-40 CaO-10 Al₂O₃, 35 SiO₂-35 CaO-30 Al₂O₃, 10 SiO₂-50 CaO-40 Al₂O₃(mass%)) によって、アルミナ同士を1350~1600℃の間で無加圧接合を行った。接合に伴う諸現象を理解するためまず静滴法において溶剤とアルミナの濡れを測定し、ついで接合界面を SEM/EDX で観察及び解析し、さらに接合強度を室温の4点曲げ試験で求めた。得られた結果は次の通りである。

1. 接合のための必要条件である溶剤とアルミナの濡れは実験したすべての溶剤について1450℃以上で見かけ接触角が30°以下になった。
2. すべての実験温度領域で接合することができた。35 SiO₂-35 CaO-30 Al₂O₃, 10 SiO₂-50 CaO-40 Al₂O₃ ソルダを用いた場合は1500℃で、50 SiO₂-40 CaO-10 Al₂O₃ の方は1450

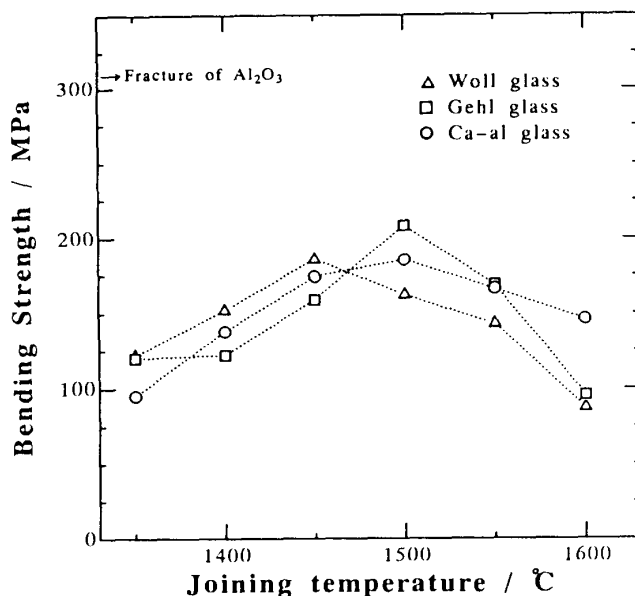


Fig. 7 Bending strength of the joined specimens at room temperature as a function of joining temperature (joining time: 10 min.).

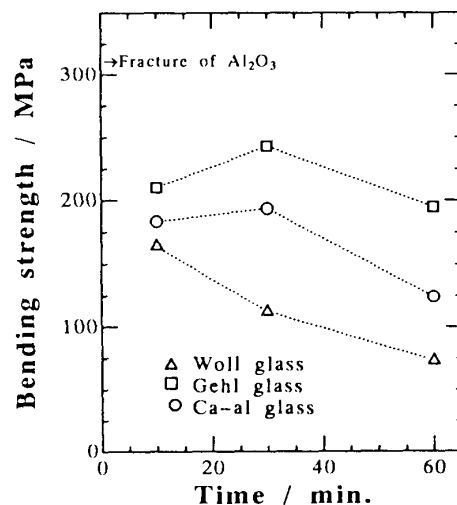


Fig. 8 Bending strength of the joined specimens at room temperature as a function of joining time (joining temperature: 1500°C).

℃で最高強度が得られた。得られた最高強度は35 SiO₂-35 CaO-30 Al₂O₃ ソルダ－を用い接合温度1500℃, 接合時間30分の場合で, 平均240 MPa であった。この平均強度はアルミナ母材の強度の約80%である。

3. 本実験で使用したソルダ－は, 1450℃まではほとんどソルダ－とアルミナの間に拡散は見られず, ソルダ－自体の結晶化が起こるが, 1500℃以上ではソルダ－のアルミナへの拡散, あるいは反応層が生じた。35 SiO₂-35 CaO-30 Al₂O₃ ソルダ－は1500℃以上でアルミナの粒界への拡散が生じたが, 10 SiO₂-50 CaO-40 Al₂O₃ ソルダ－はアルミナと反応し, calcium aluminate 系の反応層を生成した。この反応層は接合温度が高いほど, 接合時間が長いほど厚くなった。
4. アルミナとソルダ－の間に, 拡散, あるいは反応層が生じることによって, 接合強度は増加するが, ある程度以上の拡散が生じたり, 反応層が厚すぎると, 接合強度は減少した。

文 献

- 1) Scott, C. ; Tran, V. B. : Am. Ceram. Soc. Bull., **64** (1986), 1129.
- 2) Moorhead, A. J. : Adv. Ceram. Mats., **2** (1987), 159.
- 3) Johnson, S. M. ; Rowcliff, D. J. : J. Am. Ceram. Soc., **68** (1985), 468.
- 4) 高塩治男: 窯業協会誌, **80** (1972), 163.
- 5) 高塩治男: 窯業協会誌, **84** (1976), 548.
- 6) 坂田君子, 本間一広, 小川一行, 渡辺 治, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **49** (1985), 540.
- 7) Mazurin, O. V. ; Streltsina, M. V. ; Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P. : *Handbook of Glass Data* ; Part C, (1987), 131, Elsevier.
- 8) Levin, E. M. ; Robbins, C. R. ; McMurdie, H. F. : *Phase Diagrams for Ceramists*, (1964), Fig. 630, AM.Ceram. Soc.
- 9) 高橋健太郎: 窯業協会誌, **63** (1955), 18.
- 10) Kawai, Y. ; Shiraishi Y. : *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures*, (1988), 131, The Iron and Steel Institute of Japan.